

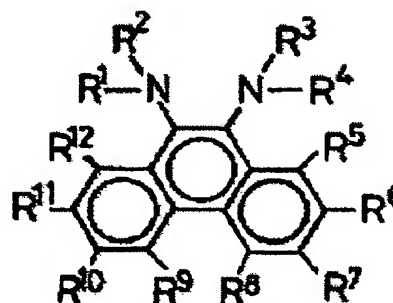
ORGANIC ELECTRO-LUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP6346049
Publication date: 1994-12-20
Inventor: ENOKIDA TOSHIO
Applicant: TOYO INK MFG CO
Classification:
 - international: *H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/26; H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/26; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14*
 - european:
Application number: JP19930140534 19930611
Priority number(s): JP19930140534 19930611

Report a data error here

Abstract of JP6346049

PURPOSE: To obtain the subject element having high luminance, high luminous efficiency, little luminous deterioration and high reliability, provided with a luminous layer composed of an organic compound thin film in one layer or plural layers between a pair of electrodes wherein the one layer contains a specific compound. **CONSTITUTION:** A luminous layer composed of an organic compound thin film of one layer or plural layers is formed between a pair of electrodes and at least the one layer contains a compound of the formula (R<1-12> is H, halogen, cyano, nitro, amino, ester, acylamino, (substituted)aliphatic group, etc.) to give the objective element. The compound of the formula is obtained by reacting a 9, 10-diaminophenanthrene derivative with a halobenzene derivative in an organic solvent under a nitrogen atmosphere or in a solventless state in the presence of a base or a catalyst at a given temperature for a prescribed time.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-346049

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-140534

(22) 出願日 平成5年(1993)6月11日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

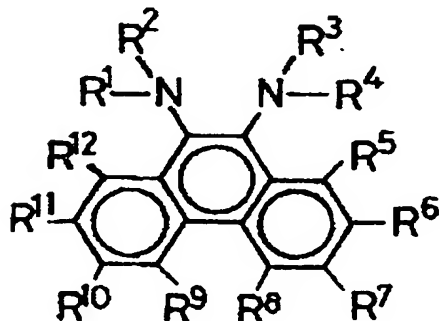
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、一層以上が一般式〔1〕化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。



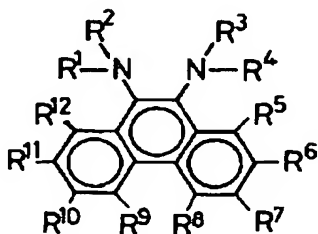
〔1〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式

〔1〕

【化 1】



【式中、R¹ないしR¹²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。また、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。】

【請求項 2】 一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 一対の電極間に複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構

成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7V の直流電圧で輝度は数 100 cd/m²、最大発光効率は 1.5 lm/W を達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機 EL 素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 EL 素子の開発が望まれているのが現状である。

【0004】

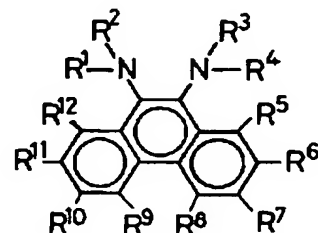
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 EL 素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で表される有機化合物を発光層または正孔輸送層に使用した有機 EL 素子が、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、第一の発明は、一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0006】 一般式〔1〕

【化 2】



【式中、R¹ないしR¹²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アシルアミノ

基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。また、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。]

【0007】第二の発明は、一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0008】第三の発明は、一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0009】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の基、および、その基に付加する置換原子または置換基の例としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン基、アミノ基、アシルアミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アルコキシ基、メルカプト基、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、アミノメチル基、アセトオキシメチル基、アセトオキシエチル基、アセトオキシプロピル基、アセトオキシブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシシルエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ビニル基、スチリル基、アセチレン基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基等の置換基および置換もしくは未置換の非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエン基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデン基、フェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、2-メチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、o-, m-およびp-クメン基、メシチル基等の置換もしくは未置換の単環式炭化水素基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘ

プタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ビセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等の置換もしくは未置換の縮合多環式炭化水素、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルピリジル基、3-シアノピリジル基等の置換もしくは未置換の複素環基または置換もしくは未置換の芳香族複素環基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアシルオキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、フェニルチオ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス（アセトオキシメチル）アミノ基、ビス（アセトオキシエチル）アミノ基、ビス（アセトオキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトオキシブチル）アミノ基、ジベンジルアミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ブチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニル基、2-（2-エトキシエトキシ）エトキシ基、2-（2-エトキシエトキシ）エチルチオ基、2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕エチルチオ基等であるが、

これらの置換基に限定されるものではない。

【0010】本発明に用いる一般式〔1〕の化合物の置換原子または置換基の種類、数、および位置は特に限定されるものではない。

【0011】本発明の一般式〔1〕の化合物は、第一の合成方法として、9,10-ジアミノフェナントレン誘導体とハロベンゼン誘導体を窒素雰囲気下、有機溶媒中または無溶媒で、塩基および触媒の存在下で、所定の温度、所定の時間反応させて得ることが出来る。第二の合成方法として、9,10-フェナントレンキノンとアニリン誘導体を酸触媒存在下で反応させジイミノ誘導体とした後、還元してジアミン誘導体を得、このジアミン誘導体とハロベンゼン誘導体とを反応させて得ることが出来るが、これらの合成方法に限られるものではない。

【0012】一般式〔1〕の化合物の合成で用いられるハロベンゼン誘導体のハロゲン原子としては、塩素、臭素、碘素等が挙げられる。本発明で使用される塩基としては、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのような無機塩基、ピリジン、ピコリン、トリエチル

アミン、N-メチルピロリジン、1,5-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン(DBU)のような有機塩基が挙げられる。本発明で使用される触媒としては、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅、硫酸銅等が挙げられる。本発明で使用される溶媒は、原料を溶解して、反応を行なわせることが出来るものであれば良い。例えば、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒が挙げられる。酸触媒としては、濃硫酸、p-トルエンスルホン酸、ポリリン酸、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、ポリエチレンスルホン酸等が挙げられる。還元剤としては、 Zn 、 Sn 、 H_2/Pt 、 H_2/Pd 、 H_2/Ni 等が挙げられる。

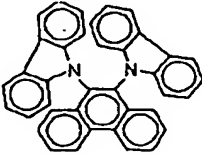
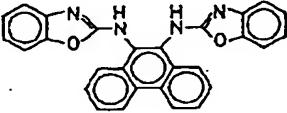
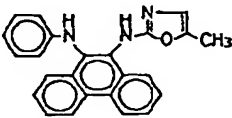
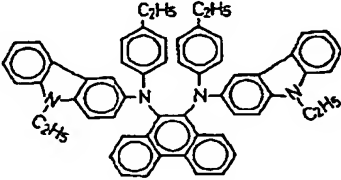
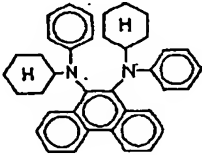
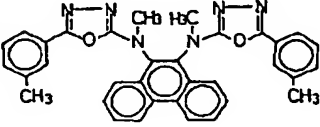
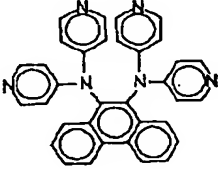
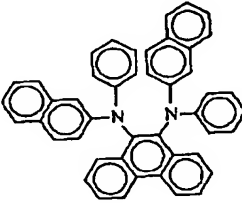
【0013】以下に、本発明で使用する一般式〔1〕の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0014】

【表1】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
1		5	
2		6	
3		7	
4		8	

【0015】

化合物	化 学 构 造	化合物	化 学 构 造
9		13	
10		14	
11		15	
12		16	

【0016】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
17		21	
18		22	
19		23	
20		24	

【0017】図1～3に、本発明で使用する有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、（電極A／発光層／電子注入層／電極B）の層構成で積層した有機EL素子もあり、一般式[1]の化合物は、この素子構成においても好適に使用することが出来る。一般式[1]の化合物は、強い発光と大きなキャリア輸送能力を合わせもっているため、正孔注入層3、発光層4、電子注入層5のいずれの層においても、発光物質、発光補助剤、キャリア輸送物質として使用できる。

【0018】図1の発光層4には、必要があれば、本発明の一般式[1]の化合物に加えて、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送材料を添加して発光層を電子輸送性にすることが望ましい。

【0019】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子においても、必要があれば、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。

【0020】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】有機EL素子では、効率良く発光させるた

めに、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bのうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光を取り出す電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0022】基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0023】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は10nmから10μmの範囲であり、好ましくは100オングストロームから2000オングストロームの範囲である。

【0024】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0025】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。

【0026】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミ

ダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0027】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン系化合物、ナフタロシアン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0028】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0029】図1、2および3に示される有機EL素子において、本発明の一般式[1]の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式[1]の化合物の他に、発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

（合成例）化合物（1）の合成方法

フラスコ中に、9, 10-ジアミノフェナントレン5 g、ヨードベンゼン85 g、苛性カリ21 gおよび硫酸銅五水和物0.2 gを入れて、窒素雰囲気下で250℃で12時間反応させた。反応終了後、60℃まで冷却し、酢酸エチルで希釈してろ過した。ろ液を減圧下で濃縮して得た残渣を、トルエンから再結晶して融点212℃、黄白色粉末の化合物（1）を7.2 g得た。

化合物（2）の合成方法

フラスコ中に、トルエン800 ml、9, 10-フェナントレンキノン36 g、p-トルイジン62 g、ピリジン70 mlを加えて、5℃に冷却後、四塩化チタン100 gをトルエン350 mlに溶解した液を滴下した。その後、20℃で8時間反応させた。反応終了後、水1200 mlおよび酢酸エチル350 mlを添加して分液後、有機層を減圧下で濃縮した。濃縮液にエタノール350 mlを添加して加熱還流した後に、室温まで冷却して、ろ過して薄黄色粉末の9, 10-ジ（4-メチルアニリノ）フェナントレン42.2 gを得た。次に、p-ヨードトルエン4.3 g、炭酸カリウム1.3 g、塩化第一銅5 mg、9, 10-ジ（4-メチルアニリノ）フェナントレン0.9 gの混合物を窒素気流下で190℃で30時間かき混ぜた。反応混合物に水80 ml、クロロホルム80 mlを添加して分液した後、クロロホルム層を減圧下で濃縮して得られる残渣をn-ヘキサンから再結晶して、融点228℃の化合物（2）を0.85 g得た。

【0031】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（1）の発光層を真空蒸着法により形成させて、有機EL素子を作製した。発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで 49 cd/m^2 の発光が得られた。

【0032】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（2）をクロロフォルムに溶解分散させ、スピコーティング法により発光層を形成して、500オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す構成の有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで 35 cd/m^2 の発光が得られた。

【0033】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（3）、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:2:5の比率でクロロフォルムに溶解分散させ、スピコーティング法により500オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで 70 cd/m^2 の発光が得られた。

【0034】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物（4）の膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10 Vで約 220 cd/m^2 の発光が得られた。この結果から、本発明の化合物は電子輸送をする発光物質であることが解る。

【0035】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物（5）を真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10 Vで約 380 cd/m^2 の発光が得られた。

【0036】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚300オングストロームの正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物（6）の膜厚200オングストロームの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]の膜厚200オングストロームの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚1500オングストロームの電極を形成して図3に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで約 450 cd/m^2 の発光が得られた。

【0037】本実施例で示された全ての有機EL素子について、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0038】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【0039】

【図面の簡単な説明】

【図1】は実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

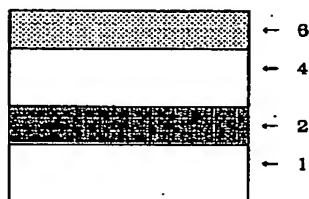
【図2】は実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

【図3】は実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

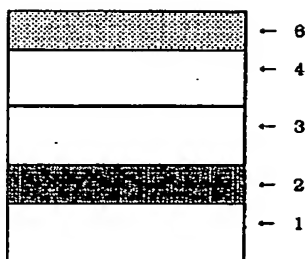
【符号の説明】

1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 発光層
5. 電子注入層
6. 電極B

【図1】



【図2】



【図3】

